# PATENT COOPERATION TREATY

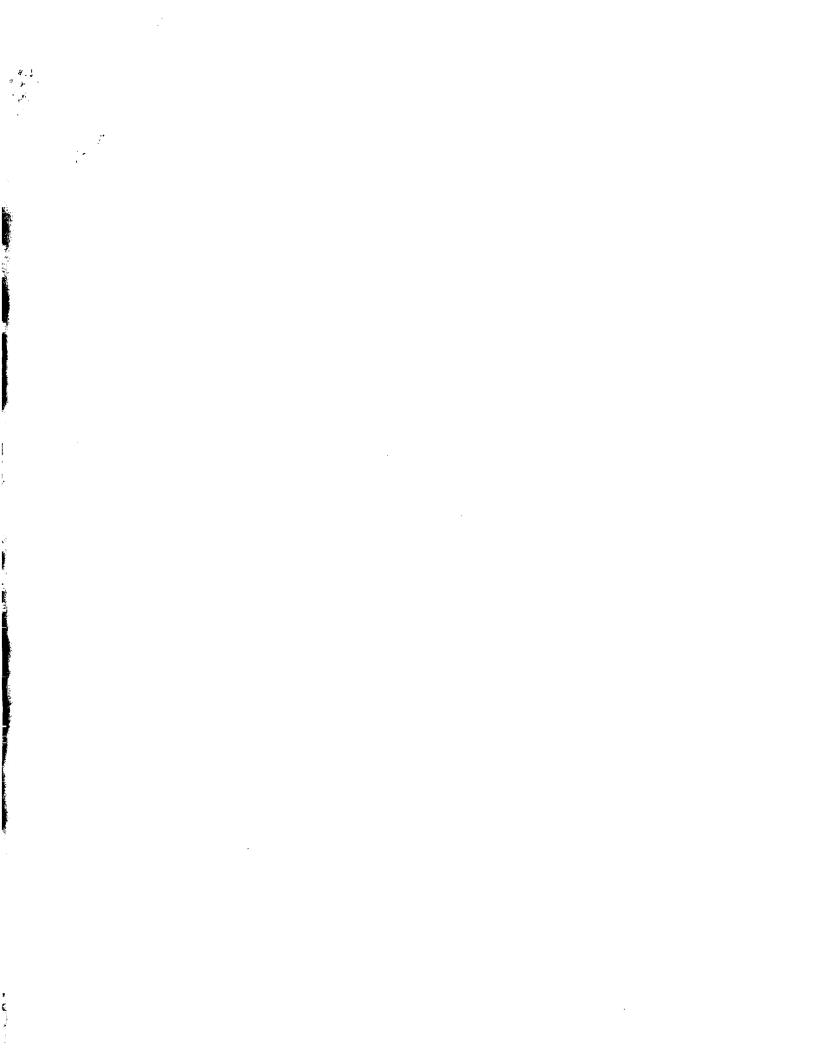
	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
Date of mailing: 02 March 2000 (02.03.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/EP99/06059	Applicant's or agent's file reference: 0050/049320
International filing date: 19 August 1999 (19.08.99)	Priority date: 24 August 1998 (24.08.98)
Applicant: NGUYEN KIM, Son et al	
1. The designated Office is hereby notified of its election made      X   in the demand filed with the International preliminal     08 January 20	ry Examining Authority on:  000 (08.01.00)  rnational Bureau on:
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer:

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

J. Zahra



# TRAMBANDIO INT

### PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049320	FOR FURTHER ACT		cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)						
International application No. PCT/EP99/06059	International filing date 19 August 1999		Priority date (day/month/year)  24 August 1998 (24.08.98)						
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 220/18, 220/54, A61K 7/06									
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT									
<ol> <li>This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</li> <li>This REPORT consists of a total of</li></ol>									
3. This report contains indications relating to the following items:    I									
Date of submission of the demand		Date of completion o	·						
08 January 2000 (08.0  Name and mailing address of the IPEA/EP		28 A	August 2000 (28.08.2000)						
Facsimile No.	1	Telephone No.							

the state of the s	<ul> <li>Control of the control of the control</li></ul>	in the state of th			
te str		6	e.	٠	
			1		*.
					*

International application No.

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

# PCT/EP99/06059

I. Basis of the report								
1. This repor	t has been drawn of	on the basis of (Replacement shee in this report as "originally filed"	ts which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):					
	the international	application as originally filed.						
	the description,	pages1-16	_, as originally filed,					
		pages	_, filed with the demand,					
	•	pages	_, filed with the letter of					
		pages	_, filed with the letter of ·					
	the claims.	Nos. 1-15	_ , as originally filed,					
		Nos.	, as amended under Article 19.					
		Nos.	_ , filed with the demand,					
		Nos.	, filed with the letter of,					
		Nos.	, filed with the letter of					
	the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,					
		sheets/fig	_ , filed with the demand,					
		sheets/fig	_ , filed with the letter of ,					
		sheets/fig	, filed with the letter of					
2. The amend	ments have resulte	ed in the cancellation of:						
	the description,	pages						
	the claims,	Nos						
	the drawings.	sheets/fig						
3. This to go	report has been es beyond the discle	stablished as if (some of) the amosure as filed, as indicated in the	nendments had not been made, since they have been considered to Supplemental Box (Rule 70.2(c)).					
4 Additional	observations, if ne	ecessary:						
4. Additional	observations, if he	ecessary.						

						,	
* 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.							
pro-		time time an electric or of all all a	w 1 ya -	of the specific speci	mawa ka garan ka sa sa	The North Control of the Control of	on in the second
*							
1	: . ''			1.1 (A. 1.1) 2.1 (A. 1.1)		1 mP	
				er en			
*				agis Maria ti in a diaperta.			1
The second second second				e de la composition de la composition La composition de la			·
	19						
		e de la companya de l					**************************************
		4.		ake je sa			
(4) (4) (5)							
er T							
-tr							
3							
¥							
The second secon					•		

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/06059

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

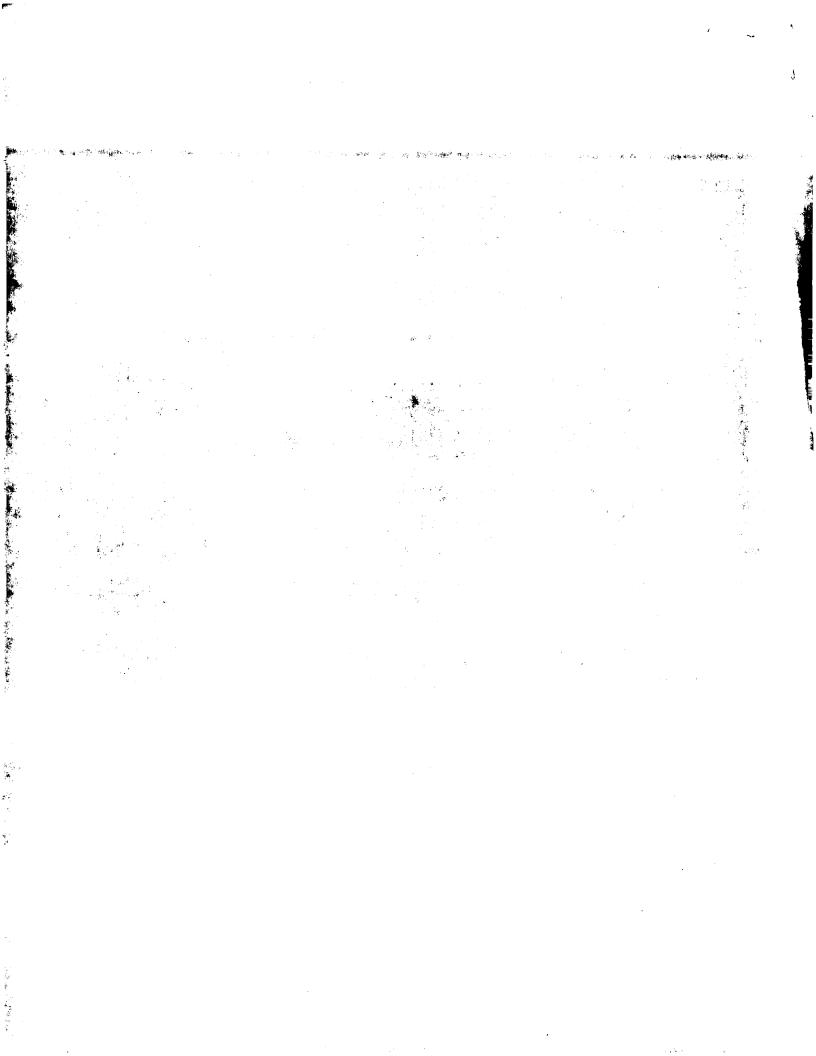
### 2. Citations and explanations

 ${\ensuremath{\mathsf{EP-A-0}}}$  100 890 discloses copolymers that are obtainable by radical copolymerisation of

- a) 20-75 parts of a C2-C20 alkyl acrylate (e.g. t-butylacrylate)
- b) 5-50 parts of an N-containing monomer (e.g. N-vinylpyrrolidone)
- c) 1-25 parts of a monomer containing cationic groups
  (e.g. N-vinylamine)
- d) 1-25 parts of a carboxylic acid (e.g. methacrylic acid).

The copolymer has a K value of from 15 to 75 and is contained in hairspray formulations at up to 4 wt.% together with 66 wt.% solvent.

Since carboxylic acid proportions of up to 4 wt.% as per the application are not excluded (see page 6, formula III, n=0, R"=H, X=O), the polymers, their use and the (hair) cosmetic preparations as per Claims 1, 7, 9 and 13 are not novel (PCT Article 33(2)). Identical compositions also have identical glass temperatures, and therefore Claim 12 is also not novel even though the prior art does not indicate a glass temperature (EP-A-O 100 890; claims, page 2, lines 6-35; page 5).



### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/06059

;	The	requirements	of 1	PCT	Article	33 (4)	are	met.
	•							
								:

		J	v •
			į
			÷
			41.00

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/06059

### VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- 1. Claim 9 is not supported by the description.
- Claim 1 is unclear with respect to the first paragraph on page 6 of the description. The option that a part of II can be replaced by III at up to 4 wt.% should therefore be included in Claim 1.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM

## **GEBIET DES PATENTWESENS**

# **PCT**

REC'D 3 0 AUG 2000

WIPO

PCT

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktonzoloho	en des Anmelders oder Anwalts										
0050/049		WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)								
Internationa	les Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum(Ta	g/Monat/Jahr) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)								
PCT/EP9	9/06059	19/08/1999	24/08/1998								
Internationale Patentklassification (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F220/18											
Anmelder BASF AK	BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.										
<ol> <li>Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</li> </ol>											
2. Diesei	r BERICHT umfaßt insgesam	t 4 Blätter einschließlich dieses	Deckblatts.								
ur	<ul> <li>Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</li> </ul>										
Diese	Anlagen umfassen insgesan	nt Blätter.									
3. Diese	r Bericht enthält Angaben zu	folgenden Punkten:									
ı	☐ Grundlage des Bericht	S									
11	☐ Priorität										
111	☐ Keine Erstellung eines	Gutachtens über Neuheit, erfin	derische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit								
IV	☐ MangeInde Einheitlich	keit der Erfindung									
٧	Begründete Feststellur gewerbliche Anwendb.	ng nach Artikel 35(2) hinsichtlich arkeit; Unterlagen und Erklärung	der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der en zur Stützung dieser Feststellung								
VI	Bestimmte angeführte	Unterlagen									
VII	Bestimmte M\u00e4ngel der	internationalen Anmeldung									
VIII	⊠ Bestimmte Bemerkung	gen zur internationalen Anmeldu	ng								
Datum der I	Einreichung des Antrags	Datum	der Fertigstellung dieses Berichts								
08/01/20	00	28.08.2	000								
	Postanschrift der mit der internati auftragten Behörde:	onalen vorläufigen Bevolln	nächtigter Bediensteter								
<u>)</u>	Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 52365	Cleme	ent, S								
1	Fax: +49 89 2399 - 4465	Tel Nr	+49 89 2399 8512								

. •.

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06059

I. Gru	ındlage	des	В	richts
--------	---------	-----	---	--------

 Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.):
 Beschreibung, Seiten:

	nıci	nt beigefügt, weil si	e keine Anderun	igen (	entnaiten.):							
	Bes	Beschreibung, Seiten:										
	1-1	6	ursprüngliche f	Fassı	ıng							
	Pat	entansprüche, Nr	.:									
	1-1	5	ursprüngliche f	Fassı	ıng							
2.	Auf	grund der Änderun	gen sind folgend	de Un	iterlagen fortg	jefallen:						
		Beschreibung,	Seiten:									
		Ansprüche,	Nr.:									
		Zeichnungen,	Blatt:									
3.		Dieser Bericht ist angegebenen Grü eingereichten Fas	inden nach Auff	assu	ng der Behör	de über						
4.	Etw	vaige zusätzliche B	emerkungen:							-		
۷.	Be:	gründete Feststell werblichen Anwen	lung nach Artik ndbarkeit; Unter	el 35 rlage	(2) hinsichtli n und Erklär	ch der l ungen z	Neuhei zur Stüf	t, der e tzung d	rfinder lieser l	ischen Festste	ı Tätigk ellung	eit und d r
1.	Fes	ststellung										
	Ne	uheit (N)	_	la: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-15						
	Erfi	inderische Tätigkei		la: Vein:	Ansprüche Ansprüche	1-15						
	Ge	werbliche Anwendb		la: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-15						

2. Unterlagen und Erklärungen

si h B iblatt

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06059

### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt



### Zu Punkt V:

Die EP-A-0 100 890 offenbart Copolymerisate erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- a) 20-75 Teilen eines C2- bis C20-Alkylacrylates (z.B. t-Butylacrylat)
- b) 5-50 Teilen eines N-haltigen Monomeren (z.B. N-vinylpyrrolidon)
- c) 1-25 Teilen eines kationische Gruppen enthaltenden Monomeren (z.B. N-Vinylamine)
- d) 1-25 Teilen einer Carbonsäure (z.B. Methacrylsäure). Das Copolymerisat weist einen K-Wert von 15-75 auf und ist in Haarsprayformulierungen zu 4 Gew.-% neben 66 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

Da Anteile an Carbonsäure bis zu 4 Gew.-% anmeldungsgemäß nicht ausgeschlossen sind (siehe Seite 6, Formel III, n=0, R"=H, X=O) sind die Polymerisate, deren Verwendung und die (Haar)Kosmetikpräparate gemäß der Ansprüche 1, 7, 9 und 13 nicht neu (Art. 33 (2) PCT). Identische Zusammensetzungen weisen auch identische Glastemperaturen auf, so daß Anspruch 12 ebenfalls nicht neu ist, selbst wenn eine Glastemperatur im Stand der Technik nicht erwähnt wird (EP'890; Ansprüche, Seite 2, Zeilen 6-35, Seite 5).

Die Erfordernisse nach Art. 33 (4) PCT sind erfüllt.

### Zu Punkt VIII:

- 1. Anspruch 9 wird nicht durch die Beschreibung gestützt.
- Anspruch 1 ist in Bezug auf Seite 6, 1. Absatz der Beschreibung unklar. Die Option, daß ein Teil von II durch III bis zu 4 Gew.-% ersetzt werden kann, sollte deshalb in den Anspruch 1 aufgenommen werden.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES	siehe Mitteilung über di	ie Übermittlung des internationalen								
0050/049320	VORGEHEN		ormblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit								
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeld		(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)								
PCT/FD 00/060E0	(Tag/Monat/Jahr)	200	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·								
PCT/EP 99/06059	19/08/19	999	24/08/1998								
Anmelder											
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.											
BASI AKTIENGESEESCHAFT EC	α:.										
Biographic Bod and advisor	da cara da chabarra di arabarra	. De ale anale and ale 2 de a									
Dieser internationale Recherchenbericht wur Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Ir			rstellt und wird dem Anmelder gemals								
	_										
Dieser internationale Recherchenbericht umf		Blätter.									
X Darüber hinaus liegt ihm je	weils eine Kopie der in die	sem Bericht genannten	Unterlagen zum Stand der Technik bei.								
Grundlage des Berichts											
a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte	ernationale Recherche auf	der Grundlage der inter	rnationalen Anmeldung in der Sprache								
durchgeführt worden, in der sie ein	gereicht wurde, sofern unt	er diesem Punkt nichts	anderes angegeben ist.								
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		iner bei der Behörde ein	ngereichten Übersetzung der internationalen								
			Aminosäuresequenz ist die internationale								
Recherche auf der Grundlage des in der internationalen Anme											
zusammen mit der internat			gereicht worden ist								
bei der Behörde nachträglich	J	·	gorolone worden lot.								
bei der Behörde nachträglich		_	st								
Die Erklärung, daß das nac	chträglich eingereichte sch	riftliche Sequenzprotoko	oll nicht über den Offenbarungsgehalt der								
internationalen Anmeldung	·										
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	omputeriesbarer Form erfa	aßten Informationen den	n schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen.								
2. Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht reche	rchierbar erwiesen (sie	ehe Feld I).								
3. Mangelnde Einheitlichkei	t der Erfindung (siehe Fe	eld II).									
			•								
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	ndung										
X wird der vom Anmelder ein	gereichte Wortlaut genehr	nigt.									
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festges	setzt:									
5. Hinsichtlich der <b>Zusammenfassung</b>											
wird der vom Anmelder ein	•	•									
	e innerhalb eines Monats		ng von der Behörde festgesetzt. Der osendung dieses internationalen								
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfass	ung zu veröffentlichen:	Abb. Nr								
wie vom Anmelder vorgesc	hlagen	٠.	keine der Abb.								
weil der Anmelder selbst ke	eine Abbildung vorgeschla	gen hat.	<del>_</del>								
weil diese Abbildung die Er	findung besser kennzeich	net.									

# INTERNATION R RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06059

a. Klassii IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F220/18 C08F220/54 A61K7/06		
		What is a sound also IDIC	
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	silikation and der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	۵۱	
IPK 7	C08F A61K	9 )	
Recherchier	de aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C ALC ME	POENTI ICU ANGECELIENE IINTEDI AGEN		
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	d da Carrella de Talla	Data Amaranah Na
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden 1 eile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 100 890 A (BASF) 22. Februar 1984 (1984-02-22) Seite 2, Zeile 6 -Seite 2, Zeile Ansprüche 1,3	30;	1-15
А	EP 0 373 442 A (BASF) 20. Juni 1990 (1990-06-20)		
Α	WO 96 19966 A (ISP INVESTMENTS IN 4. Juli 1996 (1996-07-04) in der Anmeldung erwähnt	C.)	
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamille	
° Besonder "A" Veröffe aber r "E" älteres Anme "L" Veröffe scheir ander soll oc ausge "O" Veröffe eine E	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen ildedatum veröffentlicht worden ist.  Intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindur chung nicht als neu oder auf ichtet werden utung; die beanspruchte Erfindur ieit berühend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
6	Dezember 1999	22/12/1999	
Name und I	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C	

1

A Company of the Comp

# INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/06059

Im Recherchenberich angeführtes Patentdokur		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 100890	А	22-02-1984	DE AT	3227334 A 22694 T	26-01-1984 15-10-1986	
EP 373442	A	20-06-1990	DE CA ES JP JP US	3842183 A 2003987 A 2053931 T 2214710 A 2933655 B 5132417 A	21-06-1990 15-06-1990 01-08-1994 27-08-1990 16-08-1999 21-07-1992	
WO 9619966	А	04-07-1996	US AU AU CA CN EP JP	5523369 A 703824 B 4608996 A 2203401 A 1171044 A 0805671 A 11500417 T	04-06-1996 01-04-1999 19-07-1996 04-07-1996 21-01-1998 12-11-1997 12-01-1999	

•



# Internationales Buro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08F 220/18, 220/54, A61K 7/06

**A1** 

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/11051

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

2. März 2000 (02.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06059

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. August 1999 (19.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 38 196.4

24. August 1998 (24.08.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, D-69502 Hemsbach (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Ostring 12, D-67105 Schifferstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

49 520 990 803

(54) Title: CATIONIC POLYMERS AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE POLYMERISATE UND IHRE VERWENDUNG

$$\begin{array}{c|c}
 & R^1 \\
 & C \\
 & R^2
\end{array}$$

$$CH_2$$
 $N$ 
 $O$ 
(II)

### (57) Abstract

The invention relates to cationic polymers, obtained by free-radical copolymerisation of (a) between 50 and 70 % by weight of one or more monomers of formula (I), where X is O, NR<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> is H, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl and R<sup>2</sup> is a tert-butyl; (b) between 5 and 45 % by weight of one or more monomers of formula (II), where n is between 1 and 3; (c) between 5 and 40 % by weight of a monoethylenically unsaturated monomer with at least one amine group; and (d) between 0 and 5 % by weight of a silicon derivative containing polyalkylene glycol. As much as 40 % by weight, in relation to (a), (b), (c) and (d), of the monomer (a) can be substituted by a monomer of the formula (I) where R<sup>2</sup> is C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl.

### (57) Zusammenfassung

Kationische Polymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel (I), in welcher X = 0,  $NR^1$ ,  $R^1 = H$ ,  $C_1 - C_8 - Alkyl$ ,  $R^2 = tert$ . Butyl; (b) 5 bis 45 Gew. -% eines oder mehrerer Monomeren der Formel (II), mit n = 1 bis 3; (c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe; (d) 0 bis 5 Gew.-% eines polyalklyenoxidhaltigen Silikonderivats, wobei bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), (b), (c) und (d) des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel (I) mit R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl ersetzt sein können.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	15	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Котеа	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	- Singapur		

Kationische Polymerisate und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

(a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I

10

$$\begin{array}{c|c}
R^1 \\
C \\
C \\
R^2
\end{array}$$
(I)

15

 $X = 0, NR^1,$ 

 $R^1 = H, C_1-C_8-Alkyl,$ 

 $R^2$  = tert.-Butyl,

20 (b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II

$$CH_2 = N O$$

$$(II)$$

25

mit n = 1 bis 3,

- (c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers 30 mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe,
  - (d) 0 bis 5 Gew.-% eines polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivats,
- 35 wobei bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), (b), (c) und (d) des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit  $R^2 = C_2-C_{22}-Alkyl$  ersetzt sein können.
- In der Kosmetik werden Polymere mit filmbildenden Eigenschaften 40 zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Diese Haarbehandlungsmittel enthalten im allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch auf Alkohol und Wasser.
- 45 Haarfestigungsmittel werden im allgemeinen in Form von wäßrigalkoholischen Lösungen auf die Haare aufgesprüht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Haare an den gegenseitigen

Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymere sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits aber sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren

5 behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben. Um eine möglichst effiziente Haarfestigerwirkung zu erzielen, ist es außerdem wünschenswert, Polymere einzusetzen, welche ein relativ hohes Molekulargewicht und eine relativ hohe Glastemperatur (mindestens 10 15°C) besitzen.

Eine weitere Anforderung an Haarbehandlungsmittel ist, dem Haar ein natürliches Aussehen und Glanz zu verleihen, z.B. auch dann, wenn es sich um von Natur aus besonders kräftiges und/oder

15 dunkles Haar handelt.

Ein Nachteil vieler bekannter Haarfestigerpolymere ist der sogenannte "Flaking"-Effekt, d.h. nach dem Auskämmen bleibt ein weißer, schuppenförmiger Rest auf dem Haar zurück. Dies wird von

- 20 den Anwendern im allgemeinen als äußerst unangenehm empfunden. Der "Flaking"-Effekt tritt besonders deutlich bei Personen mit dunkler Haarfarbe und/oder besonders kräftigen Haaren auf. Die Einsatzmöglichkeit von Haarfestigerformulierungen, die diesen Effekt aufweisen, ist somit insbesondere auf dem asiatischen
- 25 Markt deutlich beeinträchtigt. Als mögliche Ursache für den "Flaking"-Effekt werden u.a. die chemische Struktur der eingesetzten Haarfestigerpolymere und insbesondere die Partikelgröße des Sprays angesehen.
- 30 Neben den zuvor genannten Eigenschaften sollen Haarfestigerpolymere daher vorzugsweise eine hohe Treibgasverträglichkeit aufweisen, um eine Formulierung in Spraydosen unter möglichst hohem
  Druck zuzulassen. Dies gilt sowohl für die klassischen Treibmittel auf Propan/Butan-Basis als auch für deren Ersatzstoffe,

35 z.B. auf Dimethyletherbasis.

Kationische Haarfestigerpolymere sind beispielsweise aus US 3,914,403 und 3,954,960 und US 4,057,533 bekannt.

40 Diese Polymere bestehen aus Vinylpyrrolidon, einem quaternierbaren Monomer, beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) und gegebenenfalls einem weiteren Monomer.

WO 90/01920, WO 96/19966 und WO 96/20694 beschreiben Polymere aus 45 Vinylpyrrolidon, einem quaternierbaren Monomer und bis zu 49 % eines weiteren hydrophoben Polymers.

Die Verträglichkeit dieser Polymere mit dem Treibmittel Propan/ Butan ist jedoch nicht für alle gewünschten Anwendungen ausreichend. Außerdem sind die Produkte aufgrund des hohen VP-Anteils sehr klebrig und verlieren bei hoher Luftfeuchtigkeit an 5 Festigungswirkung.

Anionische Polymere mit Propan/Butan-Verträglichkeit sind bereits bekannt, unter anderem Polymere auf Basis von tert.-Butylacrylat bzw. tert.-Butylmethacrylat.

10

Die EP-A-379 082 beschreibt z.B. ein Haarfestigungsmittel, enthalten als Filmbildner ein Copolymerisat, welches

- 75 bis 99 Gew.-% tert.-Butyl(meth)acrylat,
- 1 bis 25 Gew.-% (Meth)acrylsäure und **15** B)
  - 0 bis 10 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren hydrophoben Monomeren

einpolymerisiert enthält. Haarfestigungsmittel auf Basis dieser 20 Copolymere, die nur die Komponenten A) und B) enthalten, machen das Haar zu hart und weisen eine zu geringe Propan/Butan-Verträglichkeit auf. Copolymere, die zusätzlich ein Monomer C) enthalten, sind bezüglich ihrer Auswaschbarkeit verbesserungswürdig.

- 25 Die DE-A-43 14 305 beschreibt wie die EP-A-379 082 ein Haarfestigerpolymer auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure, welches 0 bis 60 Gew.-% eines  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl (meth) acrylats oder einer Mischung davon mit N- $C_{1}$ - bis -C<sub>18</sub>-Alkyl(meth)acrylamiden einpolymerisiert enthält. Zusätzliche
- 30 Monomere mit einer Kohlenstoffzahl von mehr als 8 führen zwar unter Umständen zu einer besseren Propan/Butan-Verträglichkeit, wobei jedoch gleichzeitig die Auswaschbarkeit deutlich verschlechtert wird.
- 35 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue kosmetische Mittel, insbesondere Haarbehandlungsmittel, zur Verfügung zu stellen, die neben den guten festigenden Eigenschaften eine hohe Treibgasverträglichkeit aufweisen und im wesentlichen keinen "Flaking"-Effekt zeigen. Vorzugsweise sollen diese Mittel 40 dem Haar Glätte und Geschmeidigkeit verleihen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch kosmetische Mittel gelöst wird, die wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares kationisches Polymer enthalten,

45 das erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von

(a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I

$$\begin{array}{c|c}
R^1 \\
CH_2 & R^2
\end{array}$$
(I)

 $X = 0, NR^1,$ 

 $R^1 = H, C_1-C_8-Alkyl,$ 

10  $R^2 = tert.-Butyl,$ 

(b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II

15 
$$CH_2 \longrightarrow N \bigcirc O$$
 (II)

mit n = 1 bis 3,

20

5

- (c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe,
- (d) 0 bis 5 Gew.-% eines polyalkylenoxid-haltigen Silikon25 derivats,

wobei bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), (b), (c) und (d) des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit  $R^2=C_2-C_{22}-Alkyl$  ersetzt sein können.

30

Als bevorzugte Monomere (a) kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der  $\mathbb{R}^1$  H und  $\mathbb{C}H_3$  und X 0 und NH bedeuten; besonders bevorzugt sind tert.-Butylacrylat, N-tert.-Butylacrylamid und/oder tert.-Butylmethacrylat.

35

Monomer I kann auch aus Mischungen mit unterschiedlicher Bedeutung von  $\mathbb{R}^1$  und X bestehen, wobei bevorzugt die Monomeren (a) mit der Bedeutung  $X = \mathbb{N}\mathbb{R}^1$  nur in Mengen bis zu 20 Gew.-% bezogen auf (a), (b) und (c) eingesetzt werden.

40

Das Monomer (a) wird bevorzugt in Mengen von 51 bis 65 Gew.-%, Monomer (b) bevorzugt in Mengen von 7 bis 39 Gew.-% und Monomer (c) bevorzugt in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt der Ausdruck  $"C_2-C_{22}-Alkyl"$  geradkettige, verzweigte und cyclische Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und insbesonders um verzweigte Alkylgruppen.

5

Als Monomer der Formel I, in der  $R^2 = C_2 - C_{22}$ -Alkyl bedeutet, sind die folgenden Verbindungen bevorzugt: N-Butyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)-

- 10 acrylat, n-Decyl(meth)-acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Pamityl-(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl-(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat,
- 15 Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoeinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)-acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)-acrylat und Mischungen davon sowie n-tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid, n-Nonyl(meth)acryl-
- 20 amid, n-Decyl(meth)acrylamid, n-Undecyl(meth)acrylamid, Tridecyl-(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylamid, Pentadecyl(meth)acrylamid, Palmityl(meth)acrylamid, Heptadecyl(meth)acrylamid, Nonadecyl(meth)acrylamid, Arrachinyl(meth)acrylamid, Behenyl(meth)acrylamid, Lignocerenyl(meth)acrylamid, Cerotinyl(meth)acrylamid,
- 25 Melissinyl(meth)acrylamid, Palmitoleinyl(meth)acrylamid, Oleyl-(meth)acrylamid, Linolyl(meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid und MIschung davon.

Ganz besonders bevorzugt sind:

30 N-Butyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylamid, Laurylacryl-(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat, wobei der Ausdruck "(Meth)acrylat" die Methacrylate und Acrylate einschließt.

Monomere (b) sind Verbindungen der Struktur II

35

$$CH_2$$
 $N$ 
 $O$ 
 $(CH_2)_n$ 

40

mit n = 1 bis 3,

bevorzugt sind Vinylpyrrolidon (VP), Vinylcaprolactam (VCap) oder Mischungen davon.

WO 00/11051 PCT/EP99/06059

Ein Teil von (II), bis zu 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamten (a) + (b) + (c), kann durch ein hydrophiles nichtionisches Monomer der Struktur III ersetzt sein

10  $R' = H, CH_3$  X = O, NH m = 0 bis 50 n = 0 bis 50  $m + n \ge 5$  $R'' = H, C_1 - C_{22} - Alkyl \text{ oder Phenyl}.$ 

In der Formel III bedeutet R' bevorzugt ein Wasserstoffatom und
eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, wobei eine Methylgruppe insbesondere bevorzugt ist. Beispiele eines solchen (Meth)acrylat-Monomers umfassen
20 Hydroxy(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Polyethylenglycolmono(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylat,
Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglycolmono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglycolmono(meth)acrylat,
Butoxypolyethylengöycolmono(meth)acrylat und Phenoxypolyethylen25 glycolmono(meth)acrylat.

Als Monomere (c) werden solche Monomere eingesetzt, die mindestens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine aminhaltige Gruppe besitzen.

30

Bevorzugte Monomere (c) sind Verbindungen, dargestellt durch die folgende allgemeine Struktur IV

35 
$$CH_2 = C$$
  $X - (CH_2)_p - N$   $R'''$ 

wobei

40  $R' = H, CH_3$  X = 0, NH R''', R'''' = gleich oder verschieden sind und für  $CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9, -tert.-C_4H_9 stehen können$  = 1 bis 5

PCT/EP99/06059 WO 00/11051 7

Besonders geeignete Monomere (c) sind:

5

- N, N-Dimethylaminoethyl (meth)acrylat
- N, N-Dimethylaminopropyl (meth) acrylat
- N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid
- N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

Ganz besonders geeignete Monomere (c) sind:

- $\circ$  N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat
- $\circ$  N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid
- N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid. 10

Die Monomeren (c) werden in Mengen von 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

- 15 Geeignete Silikonderivate (d) sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil $^{ ilde{ heta}}$  (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil $^{\circledR}$  (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer<sup>®</sup> (der Fa Genesee), Belsil<sup>®</sup> (der Fa. Wacker),
- 20 Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich Diese beinhalten Verbindungen mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.
- Die Monomeren der Gruppen (a) bis (d) können jeweils einzeln oder 25 im Gemisch mit weiteren Monomeren der gleichen Gruppe eingesetzt werden.

Die Herstellung der Polymerisate kann nach den an sich bekannten Verfahren der radikalisch initiierten Polymerisation, z.B. durch

- 30 Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Fällungspolymerisation, Umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Umgekehrte Emulsionspolymerisation erfolgen, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.
- 35 Vorzugsweise erfolgt die Herstellung als Lösungspolymerisation in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Mischungen dieser Lösungsmittel. Man wählt die Mengen an Monomeren und Lösungsmitteln zweckmäßigerweise so, daß 30 bis 70 gew.-%ige Lösungen entstehen.

Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 40 50 bis 140°C und bei Normaldruck oder unter Eigendruck.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die 45 hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxound/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Dibenzoylperoxid, tert.- Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butyl-peroxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme wie Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumper-oxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumsulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumsulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

Die Kosmetikpräparate enthalten bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-% des Polymers.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Polymere, bei dem nach der Polymerisation, die bevorzugt als Lösungspolymerisation ausgeführt wird, das so erhaltene Polymerisat direkt mit Wasserstoffperoxid und/oder Aktivkohle und/oder einem flüchtigen pflanzlichen Öl
- 20 (ätherischen Öl) bei einer Temperatur zwischen 70 und 120°C behandelt wird.

Wasserstoffperoxid wird dabei in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, Aktivkohle bis zu 5 Gew.-% und das ätherische Öl bis zu 1 Gew.-%, 25 jeweils bezogen auf die Polymerlösung, eingesetzt.

Geeignete ätherische Öle sind beispielsweise Lavendel-, Rosen-, Zimt-, Mandel- und Kokosöl.

30 Durch dieses Verfahren erreicht man eine Verbesserung des Geruchs und auch der Farbe des Polymers.

Die Polymeren in den Kosmetikpräparaten werden bevorzugt entweder mit einer einwertigen Säure oder mit einer mehrwertigen 35 Säure oder einer Polycarbonsäure, teil- oder neutralisiert, oder mit einem Quaternisierungsmittel (Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat) in üblicher Weise quaternisiert.

Das Polymerisat wird insbesondere mit Phosphorsäure oder Säure-40 gemisch mit Phosphorsäure teil- oder vollständig neutralisiert.

Als Säuren können organische Säuren, Mono-, Di-, Tricarbonsäuren (z.B. Fettsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure) oder mineralische Säuren (z.B. Salzsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) eingesetzt 45 werden.

Um den Rest-Vinyllactam(VP oder VCap)-Gehalt niedrig zu erhalten, wird die Produktlösung nach der Polymerisation mit 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan (Trigonox 101) bei ca. 130°C/3-10 h nachpolymerisiert. Damit wird der Restgehalt an Vinyllactam-Monomeren auf < 100 ppm gesenkt.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate für kosmetische Zubereitung, insbesondere als Festigerpolymer in Haarspray, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel und Shampoos.

Weitere geeignete Anwendungsgebiete sind hautkosmetische Präparate und Nagellacke.

15 Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen bevorzugt eine Glastemperatur von über 25°C und einen K-Wert von 25 bis 70, vorzugsweise 25 bis 50 (gemessen nach Fikentscher) auf.

Die Erfindung betrifft außerdem Haarkosmetikpräparate, enthaltend 20

- (a) 0,2 bis 20 Gew.-% eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- (b) 0 bis 10 Gew.-% eines konventionellen Haarfestigerpolymers,
- (c) 0 bis 1 Gew.-% einer wasserdispergierbaren siloxanhaltigen Verbindung.

25

- (d) 30 bis 99,5 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittel-30 gemisches aus Alkohol, insbesondere Ethanol, und Wasser.
  - (e) 0 bis 60 Gew.-% eines Treibmittels aus Dimethylether und/oder Propan/Butan.
- 35 (f) 0 bis 0,3 Gew.-% eines kosmetisch geeigneten Zusatzstoffes.

Man kann die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere auch mit herkömmlichen Haarkosmetik-Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen. Als herkömmliche Haar-40 kosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise

- kationische (quaternisierte) Polymere, z.B. kationische Polyacrylatcopolymere auf Basis von N-Vinyllactamen und deren Derivaten (N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam etc.) sowie übliche kationische Haarconditionerpolymere, z.B. Luviquat<sup>®</sup>
- (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid), Luviquat<sup>®</sup> Hold (Copolymerisat aus quaternisiertem

N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat<sup>®</sup> (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammonium-chlorid), Gafquat<sup>®</sup> (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammonium-verbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc.;

- nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare

10 Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z.B.
Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren
Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat,
z.B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von
Itaconsäure und aliphatischen Diaminen;

5

40

- 15 amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomor® (Delft National) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen 20 Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische 25 Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind;
- nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder
   dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren<sup>®</sup> (Fa. Goldschmidt) oder Belsil<sup>®</sup> (Fa. Wacker).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere eignen sich allgemein als Haarfestigerpolymer mit Konditionierungswirkung

35 in kosmetischen Zubereitungen, vor allem in haarkosmetischen
Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmitteln für Dauerwellen,
'Hot-Oil-Treatment'-Präparate, Conditioner, Shampoos, Festigerlotionen oder Haarsprays.

- Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden. Bevorzugt ist die Verwendung als Haarspray.
- 45 Die haarkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln wie Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen noch in der Kosmetik übliche Zusätze wie

Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe und weitere übliche Additive enthalten.

5 Ein besonders geeigneter Zusatz für die erfindungsgemäßen Polymere sind Fettsäureamide, insbesondere solche mit einer Kettenlänge von  $C_{12}\text{-}C_{22}$ . Besonders bevorzugt sind Erucasäureamid und Stearinsäureamid. Die Fettsäureamide werden in einer Menge von 10 bis zu 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in kosmetischen Präparaten zum Schutz und zur Pflege der Haut, beispielsweise als Feuchtigkeitscreme oder -lotion, eingesetzt werden.

15 Allgemeine Herstellungsvorschrift (Lösungspolymerisation)

Beispiel 1

20 Zulauf 1: 1200 g Monomergemisch aus 612 g tert.-Butylacrylat, 120 g Dimethylaminopropylacrylamid und 468 g Vinylpyrrolidon

Zulauf 2: 2,4 g Wako V59 = 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 450 g Ethanol

25 Zulauf 3: 3,6 g Wako V59 in 90 g Ethanol

Zulauf 4: 77 g 40 %ig (in Ethanol) Phosphorsäure

Eine Mischung aus 240 g Zulauf 1, 60 g Zulauf 2 und 270 g Ethanol wurde auf 75°C erwärmt. Nach dem Anspringen der Polymerisation,

- 30 erkennbar an einer Viskositätserhöhung, wurde der Rest des Zulaufs 1 in 4 h und Zulaufs 2 in 5 h bei 78°C unter Rühren zugegeben und noch 4 g bei 80°C polymerisiert. Nach Zudosierung von Zulauf 3 in 1/2 h wurde das Produkt 8 g/80°C nachpolymerisiert. Bei einer Temperatur von etwa 40°C unter Rühren wurde
- 35 Zulauf 4 in ca. 30 min zudosiert. Man erhielt eine klare hellgelbe Lösung.

Analog können die anderen Produkte der folgenden Tabelle hergestellt werden. Die Polymere haben einen K-Wert (gemessen in 40 1 %iger ethanolischer Lösung) von 37 bis etwa 45 und eine Pro/Bu-

Verträglichkeit > 60 %.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Werte für die Zusammensetzung (Gew.-%), die Curl-Retention, die Festigung, das "Flaking" und

45 die Filmeigenschaften (die Klebrigkeit, die Auswaschbarkeit und den Griff).

Beispiele

5		ТВА	ТМВА	NtBAM	SMA	DMAPMA	VP	VCap	Curl *) Retention [%]	Festigung *)	Fla- king *)	Film *) Klebrig./ Auswasch/ Griff
Ī	1	51				10	39		75	2	2	2/2/1-2
	2	55				15	30		79	1-2	1-2	1-2 / 1-2 / 1-2
	3	40	15			16	29		83	1-2	2	1-2 / 2 / 2
10	4	40		15		16	29		87	1-2	2	1-2/2/1-2
	5	45			10	16	29		83	1-2	1	2/2/1
	6	55				17	28		87	1-2	1	1-2 / 1-2 / 1
	7	59				23	18		71	1-2	1-2	2/1/1-2
15	8	63				30	7		76	2	2	2-3 / 1 / 1-2
	9	60				30		10	80	1-2	2	1-2 / 1-2 / 1-2
	10	35			20	15	30		67	2	1-2	2/1/2
	11	25			30	15	30		60	2-3	1	2-3 / 1 / 1-2
	12			25	30	15	30		77	1-2	1	1-2/1/2
20	13			15	35	15		30	75	1-2	1-2	1-2 / 1 / 1-2

\*) Curl retention, Festigung, Flaking und Film wurden von der VOC 95-aerosol Haarspray-Formulierung (mit 50 Tl. Pro/Bu.) ermittelt

25 TBA: tert.-Butylacrylat VP: Vinylpyrrolidon
TMBA: tert.-Butylmethacrylat VCap: Vinylcaprolactam

NtBAM: tert.-Butylacrylamid DMAPMA: Dimethylaminopropylmethacrylamid

SMA: Stearinmethacrylat

30 Die Curl-Retention ist ein Maß für die haarfestigende Wirkung unter extremen klimatischen Bedingungen. Sie wird im Modellversuch an Haarlocken gemessen, die durch eine übliche Wasserwelle an ca. 15 cm langen Haaren erzeugt und mit der jeweiligen Sprayzubereitung aus 10 cm Entfernung 4 sec lang besprüht worden sind.

Nach einer Verweilzeit von 5 h der aufgehängten Locken in einer Klimakammer bei 25°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die relative Verformung (Aufweitung) der Locken, bezogen auf ihre ursprüngliche Form, bestimmt. Ein hoher Wert bedeutet eine hohe Festigungswirkung, d.h. bei 100 % bliebe die ursprüngliche Form

**40** vollständig erhalten.

Die Festigungstest (die Stärke der Festigung eines Polymers die Haare am Modellkopf), der Flaking (Restpolymer am Haar nach dem Ausbürsten), die Klebrigkeit, die Auswaschbarkeit des Polymers 45 aus dem Haar und der Griff (das Anfühlen des behandelten Haares)

wurden jeweils mit Noten von 1 bis 4 von Fachleuten beurteilt;
dabei bedeutet:

1 = sehr gut

2 = gut

3 = noch gut

4 = schlecht

5

## Anwendungstechnische Beispiele

#### Aerosole Haarsprays:

10	VOC 95	= Polymer Nr. 1 bis 9 Ethanol Pro/Bu Zusatz: Silikon, Parfum	5 Tl. 55 Tl. 40 Tl.
15	VOC 95	= Polymer Nr. 1 bis 9 Ethanol Pro/Bu Zusatz: Silikon, Parfum	5 Tl. 45 Tl. 50 Tl.
20	VOC 80	<pre>= Polymer Nr. 1 bis 9 Wasser Ethanol DME</pre>	5 Tl. 15 Tl. 40 Tl. 40 Tl.
25	VOC 55	<pre>Zusatz: Silikon, Parfum = Polymer Nr. 1 bis 9 Wasser Ethanol</pre>	3 Tl. 42 Tl. 15 Tl.
30		DME Zusatz: Silikon, Parfum	40 Tl.
•	Pumpspra	ays:	
35	VOC 95	= Polymer Nr. 1 bis 9 Ethanol Zusatz: Silikon, Parfum	5 Tl. 95 Tl.
40	VOC 80	<pre>= Polymer Nr. 1 bis 9 Wasser Ethanol</pre>	5 Tl. 15 Tl. 80 Tl.

Zusatz: Silikon, Parfum

	Polymer 1 bis 13 (25%ige wäßrige Lösung)	20,0
	Cremophor A 25 (Ceteareth 25 / BASF)	0,2
	Comperlan KD (Coamide DEA / Henkel)	0,1
	Wasser	69,7
5	Propan/Butan	10,0
	Frucasäureamid	

0,0005

Weitere Zusätze: Parfüm, Konservierungsmittel ...

10 Herstellung: Einwiegen und unter Rühren lösen. Abfüllen und Treibgas zusetzen.

	Cond	ditioner Shampoo	[%]
15	A)	Texapon NSO 28%ig (Sodium Laureth Sulphate / Henkel)	50,0
		Comperlan KD (Coamide DEA / Henkel)	1,0
		Polymer 1 bis 13 (25%ige wäßrige Lösung)	20,0
20		Erucasäureamid	0,001
		q.s. Parfümöl	
	B)	Wasser	27,5
25		Natriumchlorid	1,5
		q.s. Konservierungsmittel	

Herstellung: Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen. Phase B langsam in Phase A einrühren.

30

ļ	Standard O/W-Creme		
1	Ölphase	[웅]	CTFA Name
35			
	Cremophor A6	3,5	Ceteareth-6 (and) Sterayl Alkohol
	Cremophor A25	3,5	Ceteareth-25
	Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glyceryl Stearate
40	Paraffinöl	7,5	Paraffin Oil
	Cetylalkohol	2,5	Cetyl Alkohol
	Luvitol EHO	3,2	Cetearyl Octanoate
	Vitamin-E-acetate	1,0	Tocopheryl Acetate
45	Stearinsäureamid	0,001	
	Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxy- benzoate (7:3)

•	WO 00/11051	15	PCT/EP99/06059
	Standard O/W-Creme		
٠	Wasserphase	[육]	
5 .			
	Polymer 1 bis 13	1,5	
	Wasser	73,6	Water
	1,2-Propylenglykol	1,0	Propylene Glycol
	Germall II	0,1	Imidazolidinyl-Urea

Herstellung: Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und WasserPhase getrennt bei einer Temperatur von ca. 80°C
homogenisieren. Wasser-Phase langsam in Öl-Phase
einrühren. Unter Rühren langsam auf RT abkühlen.

15			
	O/W-Lotion		
	Ölphase	[%]	CTFA Name
20			11.6.4.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2
	Cremophor A6	2,0	Ceteareth-6 (and) Sterayl Alkohol
	Cremophor A25	2,0	Ceteareth-25
	Glycerinmonostearat	6,0	Glyceryl Stearate
25	Paraffinöl	0,9	Paraffin Oil
	Tegiloxan 100	0,1	Dimethicone
	Cetylalkohol	1,5	Cetyl Alkohol
	Luvitol EHO	12,0	Cetearyl Octanoate
30	Vitamin-E-acetate	0,4	Tocopheryl Acetate
	Erucasäureamid	0,001	
	Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxy- benzoate (7:3)
35	Wasserphase	[%]	
	Polymer 1 bis 13	1,0	
	Wasser	73,4	Water
40	1,2-Propylenglykol	1,0	Propylene Glycol
	Germall II	0,1	Imidazolidinyl-Urea

Herstellung: Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und WasserPhase getrennt bei einer Temperatur von ca. 80°C

homogenisieren. Wasser-Phase langsam in Öl-Phase
einrühren. Unter Rühren langsam auf RT abkühlen.

Beispiel 14 (TBA: DMAPMA: VP: SMA: Balsil = 50,5:15:28:6:0,5)

- (1) 2,4 g Belsil $^{\oplus}$  DMC 6031 (Wacker), 6 g Wasser und 64 g Ethanol wurden in den mit  $N_2$  vorgespülten Polymerisationskessel eingefüllt.
  - (2) Die Lösung wurde auf 75°C erwärmt und gerührt.
- (3) 242,4 g TBA, 72 g DMAPMA, 134,3 g VP und 28,8 g SMA wurden 10 zugefügt.
  - (4) 1 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V-59, WAKO), aufgelöst in 170 g Ethanol wurden zugegeben.
- 15 (5) Nachdem eine Temperatur von 70°C erreicht worden ist, wurden 96 g des Monomerzulaufs und 17 g der Initiatorlösung zugegeben.
- (6) Der restliche Monomerzulauf und die Initiatorzugabe wurdeninnerhalb von 4 bis 5 Stunden zugegeben.
  - (7) Nach Beendigung des Zulaufs wurde noch 2 Stunden bei 80°C gerührt.
- 25 (8) Gegebenenfalls nach Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Aktivkohle wurde das Polymerisat mit Milchsäure neutralisiert.

Analog zu Beispiel 14 wurden die folgenden Polymere (Beispiel 15 30 bis 22) hergestellt.

Tabelle

ĺ	Bsp.	TBA	DMAPMA	VP	SMA	DMC 6031
35	15	29	15	25	29	2
	16	36	16	28	18	2
	17	47	16	28	0	9
40	18	54	16	28	0	2
	19	50	15	28	6	1
	20	56	15	28	0	1
	21	50	16	28	6	0
	22	50,5	15	28	6	0,5

#### Patentansprüche

- Kationische Polymerisate, erhältlich durch radikalische
   Copolymerisation von
  - (a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I

10

$$\begin{array}{c|c}
R^1 \\
C \\
R^2
\end{array}$$
(I)

15

20

$$X = O, NR^1,$$

 $R^1 = H, C_1-C_8-Alkyl,$ 

 $R^2$  = tert.-Butyl,

(b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II

$$CH_2 \xrightarrow{H} O$$

$$(II)$$

25

mit n = 1 bis 3,

- (c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe,
  - (d) 0 bis 5 Gew.-% eines polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivats,
- wobei bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), (b), (c) und (d) des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit  $R^2 = C_2-C_{22}-Alkyl$  ersetzt sein können.
- Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
   sie erhältlich sind durch radikalische Copolymerisation von
  - (a) 51 bis 65 Gew.-% des Monomeren der Formel I,
  - (b) 7 bis 39 Gew.-% des Monomeren der Formel II,

45

(c) 10 bis 30 Gew.-% des aminhaltigen Monomeren.

- 3. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (a) tert.-Butylacrylat, N-tert.-Butyl-acrylamid und/oder tert.-Butylmethacrylat bedeutet.
- **5** 4. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (b) Vinylpyrrolidon und/oder Vinylcaprolactam ist.
- 5. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (c) Dimethylaminoalkyl-(meth)acrylat und/oder
   10 Dimethylaminoalkyl-(meth)acrylamid ist.
- Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Monomeren der Formel I mit R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl um N-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, Lauryl (meth) acrylat oder Stearyl (meth) acrylat handelt.
  - 7. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 6 für kosmetische Zubereitungen.
  - 8. Verwendung nach Anspruch 7 als Festigerpolymer in Haarspray, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel oder Shampoos.
- 9. Kosmetikpräparate, enthaltend ein Polymer nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Präparat.
- Kosmetikpräparate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit einer einwertigen Säure, bevorzugt mit einer mehrwertigen Säure oder einer Polycarbonsäure, teiloder neutralisiert wird, oder mit einem Quaternisierungsmittel quaternisiert wird.
- Kosmetikpräparate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit Phosphorsäure oder einem Säuregemisch mit Phosphorsäure teil- oder vollständig neutralisiert wird.
  - 12. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer Glastemperatur > 25°C und einem K-Wert von 25 bis 70, vorzugsweise 35 bis 50, für die Haarkosmetik.

20

- 13. Haarkosmetikpräparate, enthaltend
  - (a) 0,2 bis 20 Gew.-% eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

5 .

- (b) 0 bis 10 Gew.-% eines konventionellen Haarfestigerpolymers,
- (c) 0 bis 1 Gew.-% einer wasserdispergierbaren siloxanhaltigen Verbindung.
  - (d) 30 bis 99,5 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches aus Alkohol und Wasser.
- (e) 0 bis 60 Gew.-% eines Treibmittels aus Dimethylether und/oder Propan/Butan.
  - (f) 0 bis 0,3 Gew.-% eines kosmetisch geeigneten Zusatzstoffes.

20

- 14. Verwendung nach Anspruch 7 als Bestandteil in hautkosmetischen Präparaten.
- 15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Fettsäureamid eingesetzt wird.

30

35

40

•	•		•
		y. 4. E	; J
		p i	'n
			¢,
,			
			. Y
			:
			_
		•	÷
			,

Inte onal Application No PCT/EP 99/06059

A. CLASSIF IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C08F220/18 C08F220/54 A61K7/06					
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC				
B. FIELDS	SEARCHED					
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C08F-A61K}$ .	symbols)				
	ion searched other than minimum documentation to the extent that suc					
Electronic di	ata base consulted during the international search (name of data base	and. where practical, search terms used)				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages Relevant to claim No.				
X	EP 0 100 890 A (BASF) 22 February 1984 (1984-02-22) page 2, line 6 -page 2, line 30; claims 1,3					
Α	EP 0 373 442 A (BASF) 20 June 1990 (1990-06-20)					
А	WO 96 19966 A (ISP INVESTMENTS INC.) 4 July 1996 (1996-07-04) cited in the application					
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.				
"A" docum consi "E" earlier	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international	T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention				
filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another clation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "annot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed inventive step when the document is cannot be considered novel or cannot be considered novel						
later t	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "8" document member of the same patent family					
	actual completion of the international search  December 1999	Date of mailing of the international search report  22/12/1999				
	mailing address of the ISA	Authorized officer				
	European Patent Office. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016  Cauwenberg, C					

information on patent family members  $\ \ _{i}$ 

Inte onal Application No PCT/EP 99/06059

Patent document cited in search repo		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 100890	A	22-02-1984	DE AT	3227334 A 22694 T	26-01-1984 15-10-1986
EP 373442	A	20-06-1990	DE CA ES JP JP US	3842183 A 2003987 A 2053931 T 2214710 A 2933655 B 5132417 A	21-06-1990 15-06-1990 01-08-1994 27-08-1990 16-08-1999 21-07-1992
WO 9619966	А	04-07-1996	US AU AU CA CN EP JP	5523369 A 703824 B 4608996 A 2203401 A 1171044 A 0805671 A 11500417 T	04-06-1996 01-04-1999 19-07-1996 04-07-1996 21-01-1998 12-11-1997 12-01-1999

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 99/06059

		<del> </del>					
A. KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO8F220/18 CO8F220/54 A61K7/06						
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass RCHIERTE GEBIETE	afikation und der IPK					
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymboli	9)					
IPK 7	COBF A61K						
Recherchier	de aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen				
Währeng de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)				
			•				
CAISWE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
300							
x	EP 0 100 890 A (BASF)		1-15				
^	22. Februar 1984 (1984-02-22)						
	Seite 2, Zeile 6 -Seite 2, Zeile	30;					
	Ansprüche 1,3						
Α	EP 0 373 442 A (BASF)						
.,	20. Juni 1990 (1990-06-20)						
,	WO 96 19966 A (ISP INVESTMENTS IN	( )					
Α	4. Juli 1996 (1996-07-04)	<b>.</b> ,					
	in der Anmeldung erwähnt						
1							
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie					
	nehmen e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T" Spätere Veröffentlichung, die nach der					
"A" Veröffe	entlichung, die den allgemeinen Stand-der Technik definiert. nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondem n	ur zum. Verständnis des der				
"E" älteres	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist	-				
"L" Veröffe	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentl	ichung nicht als neu oder auf				
ander	scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden anderen im Recherchenbenicht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung						
ausge	ausgeführt)  kann nicht als auf erindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet  werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen						
eine (	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategorie i diese Verbindung für einen Fachman	n naheliegend ist				
demi	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	ecnerchenberichts				
6	5. Dezember 1999	22/12/1999					
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter					
	NL – 2280 HV Rijswijk	-					
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C					

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehoren

Inte onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06059

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP	100890	Α	22-02-1984	DE AT	3227334 22694	A T	26-01-1984 15-10-1986
EP	373442	A	20-06-1990	DE CA ES JP JP US	3842183 2003987 2053931 2214710 2933655 5132417	A T A B	21-06-1990 15-06-1990 01-08-1994 27-08-1990 16-08-1999 21-07-1992
WO	9619966	<b>A</b>	04-07-1996	US AU AU CA CN EP JP		B A A A	04-06-1996 01-04-1999 19-07-1996 04-07-1996 21-01-1998 12-11-1997 12-01-1999